



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑯ ⑫ Offenlegungsschrift
⑯ ⑩ DE 102 06 562 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
A 61 K 7/42

DE 102 06 562 A 1

⑯ ⑯ Aktenzeichen: 102 06 562.4
⑯ ⑯ Anmeldetag: 18. 2. 2002
⑯ ⑯ Offenlegungstag: 28. 8. 2003

⑦ ⑯ Anmelder:
Haarmann & Reimer GmbH, 37603 Holzminden, DE
⑦ ⑯ Vertreter:
Eisenführ, Speiser & Partner, 28195 Bremen

⑦ ⑯ Erfinder:
Dilk, Erich, Dr. Dipl.-Chem., 37603 Holzminden, DE;
Johncock, William, Dr. Dipl.-Chem., 37671 Höxter,
DE; Langner, Roland, 37639 Bevern, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

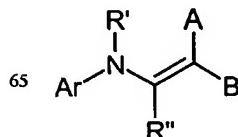
- ⑯ Neue UV-Absorber und Lichtschutzzubereitungen
⑯ Kosmetische Zubereitungen, die N-substituierte Benzazol-2-yl-phenylaminomethylen Derivate enthalten, schützen die menschliche Haut und die Haare vor der UV-Strahlung.

DE 102 06 562 A 1

DE 102 06 562 A 1

Beschreibung

- [0001] Die Erfindung betrifft Zubereitungen zum Schutz insbesondere der menschlichen Haut und menschlicher Haare vor den schädigenden Wirkungen der ultravioletten Sonnenstrahlung, die Verwendung von Benzazol-2-yl-phenylaminomethylen-Derivaten als UV-Absorber und neue Benzazol-Derivate.
- [0002] UV-Absorber sind Verbindungen mit einem ausgeprägten Absorptionsvermögen für die Ultravioletstrahlung. Sie werden insbesondere als Sonnenschutzmittel in kosmetischen und pharmazeutischen Präparaten, aber auch zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit von technischen Produkten, wie Anstrichen, Lacken, Kunststoffen, Textilien, Polymeren, Verpackungsmaterialien und Kautschuken verwendet.
- [0003] UV-Strahlen werden je nach Wellenlänge in UV-A-Strahlen (320–400 nm, UV-A-I: 340–400 nm, UV-A-II: 320–340 nm) oder UV-B-Strahlen (280–320 nm) eingeteilt. Ganz allgemein gilt: Die schädigende Wirkung der UV-Strahlen auf die menschliche Haut steigt mit sinkender Wellenlänge und steigender Dauer der Exposition.
- [0004] UV-Strahlen können akute und chronische Hautschädigungen bewirken, wobei die Art der Schädigung von der Wellenlänge der Strahlung abhängt. So kann die UV-B-Strahlung einen Sonnenbrand (Erythem) bis hin zu schwersten Hautverbrennungen verursachen. Auch Minderungen von Enzymaktivitäten, Schwächung des Immunsystems, Störungen der DNS-Struktur und Veränderungen an der Zellmembran als schädigende Wirkung der UV-B-Strahlen sind bekannt. Die UV-A-Strahlen dringen in tiefere Hautschichten ein und können dort den Alterungsprozeß der Haut beschleunigen. Die kürzerwellige UV-A-II-Strahlung verstärkt zusätzlich die Bildung von Sonnenbrand. Außerdem kann die UV-A-Strahlung phototoxische oder photoallergische Hautreaktionen auslösen.
- [0005] Sehr häufige und ungeschützte Bestrahlung der Haut mit Sonnenlicht führt zu einem Verlust der Hautelastizität und zu vermehrter Faltenbildung. In extremen Fällen werden krankhafte Hautveränderungen bis hin zum Hautkrebs beobachtet.
- [0006] Entsprechend der Lage ihrer Absorptionsmaxima werden UV-Absorber in UV-A- und UV-B-Absorber eingeteilt; wird von einem UV-Absorber sowohl UV-A als auch UV-B absorbiert, spricht man in diesem Fall von einem UV-A/B-Breitbandabsorber.
- [0007] Die Anzahl geeigneter UV-A-Absorber ist sehr begrenzt, und sie weisen erhebliche Mängel auf: So sind 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan und 4-Isopropyl-dibenzoylmethan (DE-A 29 45 925) nicht sehr lichtstabil. Außerdem haben sie nur eine begrenzte Löslichkeit in kosmetischen Ölen, was zu Problemen in der Formulierung kosmetischer Zubereitungen führen kann. Außerdem können Dibenzoylmethanderivat-haltige Sonnenschutzprodukte auf Textilien extrem schwer auswaschbare Flecken hinterlassen.
- [0008] Die Reihe der UV-B-Absorber ist deutlich umfangreicher, wobei aber auch hier Mängel zu verzeichnen sind: So verfügen sie teilweise, wie z. B. das 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenyl-acrylat, nur über eine verhältnismäßig geringe Absorption. Oder sie zeigen, wie die p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl- bzw. isoamylester, unter Bestrahlungsbedingungen Abbaureaktionen. Mit diesen Filtern beobachtet man außerdem in Kombination mit 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan Photoreaktionen.
- [0009] Es besteht daher ein weiterer Bedarf an Lichtschutzmitteln für kosmetische und pharmazeutische Zubereitungen. Gesucht werden lichtstabile UV-Absorber mit einer starken Absorption, so dass sie wirksam vor den Schäden durch UV-Strahlen schützen.
- [0010] Weiterhin wird angestrebt, dass für die Verwendung in kosmetischen Sonnenschutzmitteln diese UV-Absorber daneben auch noch folgende Kriterien erfüllen:
- Kompatibilität mit anderen UV-Absorbern unter Lichteinwirkung;
 - bei kristallinen UV-Absorbern gute Löslichkeit in kosmetischen Lösungsmitteln und flüssigen, öllöslichen UV-Absorbern, wie z. B. p-Methoxyzimtsäure-ethyl-, -isoamyl- und -isooctylester, Ethylhexylsalicylat, Homomenthylsalicylat, Menthylantranilat, p-Aminobenzoësäureethylhexylester, 3,3-Diphenyl-2-cyanoacrylsäure-ethyl- und -ethylhexylester;
 - flüssige, öllösliche UV-Absorber sollten mit anderen UV-Absorbern bzw. kosmetischen Ölkomponenten gut mischbar sein;
 - wasserresistenter UV-Schutz;
 - problemlose Verarbeitbarkeit in kosmetischen Formulierungen und Stabilität unter Anwendungsbedingungen;
 - Verträglichkeit mit kosmetischen Grundstoffen;
 - pH-Stabilität;
 - Thermostabilität;
 - keine oder problemlos auswaschbare Verfärbung von Textilien;
 - Farblosigkeit und Geruchsneutralität;
 - leicht bioabbaubar;
 - nicht wassergefährdend;
 - geringe Hautpenetration;
 - Brechungsindex > 1,5, um eine verbesserte Tranzparenz von Emulsionen zu erreichen.
- [0011] Substituierte Arylaminomethylen-Derivate der nachfolgenden Struktur sind als UV-Filter bekannt.



DE 102 06 562 A 1

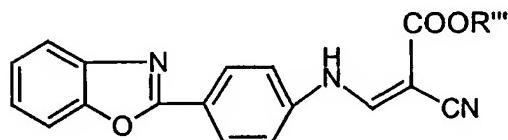
Ar = (un)substituiert Aryl R' = H, Alkyl, Aryl, Aralkyl R" = H, Alkyl, Aryl A, B = CN oder COOR'

[0012] So wurden derartige Verbindungen bereits in US-A 3 079 366 zum UV-Schutz von Polymeren beschrieben. Für Verbindungen mit R' = H wird die Verwendung als UV-A-Absorber in kosmetischen Sonnenschutzzubereitungen in EP-A 895 776 und EP-A 852 137 genannt. Ebenfalls werden vom Cyclohexan-1,3-dion, 1,3-Dioxan-4,6-dion, 3,4-Dihydro-2H-pyran-2,4-dion und von 1,3-disubstituierten Barbitursäuren abgeleitete Arylaminomethylen-Derivate als UV-Absorber beschrieben (WO 98/14423).

5

[0013] Weiterhin werden als UV-A-Filter in EP-A 832 641 Benzoxazol-substituierte Arylaminomethylen-Verbindungen folgender Struktur erwähnt.

10

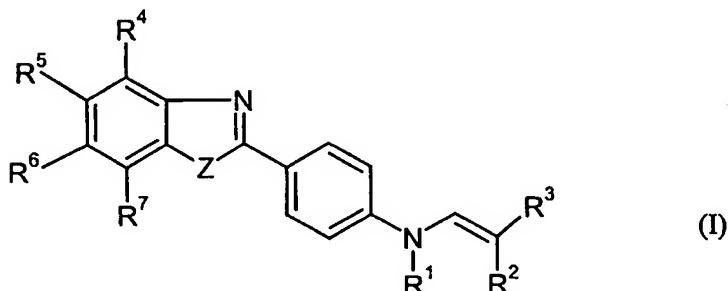


15

R''' = (un)verzweigtes Alkyl

[0014] Die Erfindung betrifft die Verbindungen der Formel I

20



25

wobei

R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₁₂-Hetaryl, wobei die genannten Substituenten mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₁₆-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy, Amino, Hydroxy, COOR⁸, CONR⁹R¹⁰ oder einer Gruppe W substituiert oder durch Ether-Sauerstoff unterbrochen sein können,

35

R² COOR⁸, CONR⁹R¹⁰, CN, COR⁸,
R³ COOR¹¹, CONR¹²R¹³, CN, COR¹¹,

R⁴ bis R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Nitro oder die unter R¹ angegebene Bedeutung,

R⁸ bis R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder die unter R¹ angegebene Bedeutung,

und wobei

R⁸ nicht nochmals für die Gruppe COOR⁸ stehen kann,

40

W Silane, Oligosilane oder Polysiloxane,

Z NR¹⁵, O oder S und

R¹⁵ H oder die unter R¹ angegebene Bedeutung hat,
ist.

45

[0015] W entspricht bevorzugt einer der allgemeinen Formeln WI-WIII:



50

mit

a 0, 1, 2 oder 3

55

b 3, 2, 1 oder 0

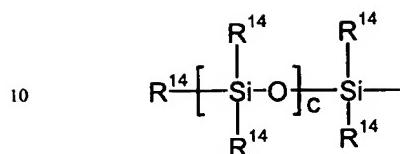
a + b 3

60

65

WII

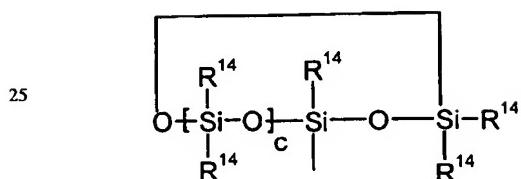
5



15

WIII

20



30 wobei

c 1–10 und

 R^{14} ein offenkettiger oder verzweigter aliphatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen bedeuten.

[0016] Bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen

35 R^1 gegebenenfalls substituiertes Alkyl, $\text{R}^2 \text{COOR}^8, \text{CN}, \text{COR}^8,$ $\text{R}^3 \text{COOR}^{11}, \text{CN}, \text{COR}^{11},$ $\text{R}^8, \text{R}^{11}$ unabhängig voneinander einen offenkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen40 $\text{Z NR}^{15}, \text{O}$ oder S und $\text{R}^{15} \text{H}$ oder die unter R^1 angegebene Bedeutung ist.

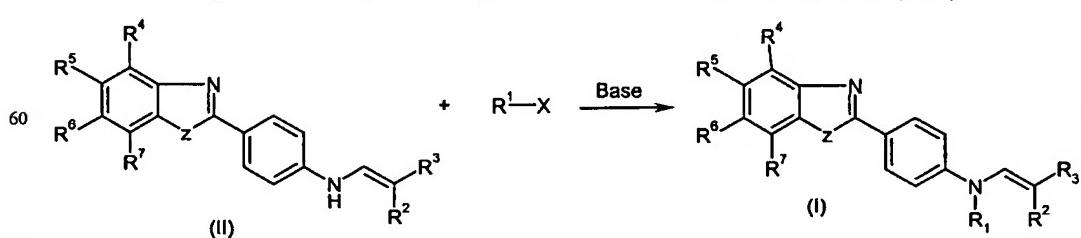
[0017] Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind solche, in denen

 R^1 ein gegebenenfalls substituierter, offenkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit bis zu 18 C-Atomen,45 $\text{R}^2 \text{COOR}^8, \text{CN},$ $\text{R}^3 \text{COOR}^{11}, \text{CN},$ $\text{R}^8, \text{R}^{11}$ unabhängig voneinander ein offenkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit bis zu 18 C-Atomen und Z O oder S

ist.

50 [0018] Die Verwendung von N-substituierten Benzazol-2-yl-phenylaminomethylen-Derivaten der Formel I als UV-Absorber ist bisher nicht bekannt.

[0019] Die Verbindungen der Formel I sind neu und können durch Alkylierung von am Aminostickstoff unsubstituierten Benzazol-2-yl-phenylaminomethylen II mit Organylhalogeniden, -sulfaten oder -p-toluolsulfonaten analog bekannter Verfahren hergestellt werden, vgl. hierzu z. B. Milata, V., Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 713 (1989); Abdalla, G. M., J. Heterocyclic Chem. 27, 1201 (1990); Giral, L. Eur. J. Med. Chem. 22, 3 u. 139 (1987).



65

[0020] Die als Edukte verwendeten Verbindungen II sind durch Umsetzung der entsprechenden 4-(Benzazol-2-yl)-phenylamino-Derivate mit Orthoameisensäureestern und Malonsäureestern, Cyanessigsäureestern, Acetessigestern, Acetylacetone, Benzoylacetone, Malonsäuredinitril, Benzoylacetonitril oder Pivaloylacetonitril zugänglich.

DE 102 06 562 A 1

- [0021] An Stelle von Orthoameisensäureethylester und Malonsäurediethylester kann vorteilhafterweise auch der Ethoxymethylenmalonsäurediethylester verwendet werden.
- [0022] Stehen an der Aminogruppe substituierte 4-(Benzazol-2-yl)-phenylamino-Derivate zur Verfügung, können diese durch Erhitzen mit Orthoameisensäureestern und Malonsäureestern, Cyanessigsäureestern, Acetessigestern, Acetylacetone, Benzoylaceton, Malonsäuredinitril, Benzoylacetonitril oder Pivaloylacetonitril direkt zu den Verbindungen der Formel I umgesetzt werden. 5
- [0023] Die höheren Alkylester der Formel I können auch aus den Methyl- oder Ethylestern durch Umesterung mit höheren Alkoholen gewonnen werden.
- [0024] Ein weiterer Teil der Erfahrung betrifft die Verwendung von Verbindungen der Formel I als UV-Absorber sowie diese Verbindungen enthaltende Zubereitungen zum Schutz vor den schädigenden Wirkungen der ultravioletten Sonnenstrahlung (Lichtschutzzubereitungen). Vorzugsweise handelt es sich hierbei um kosmetische, dermatologische oder pharmazeutische Zubereitungen. 10
- [0025] Die Verbindungen der Formel I zeichnen sich durch eine starke Absorption im UV-A-Bereich aus. Außerdem weisen sie eine ausgezeichnete Photostabilität auf, die über der Lichtbeständigkeit der N-unsubstituierten Benzazol-Derivate II liegt (vergleiche in Tab. 2: erfahrungsgemäßes Beispiel 12 und Beispiel 5). 15
- [0026] Überraschenderweise führen die Verbindungen der Formel I auch zur Photostabilisierung von UV-Absorbern mit geringerer UV-Lichtstabilität.
- [0027] Ein weiterer Teil der Erfahrung betrifft daher Lichtschutzzubereitungen, die zusätzlich zu den Verbindungen der Formel I weitere bekannte UV-Absorber enthalten.
- [0028] Geeignet sind z. B. UV-A und UV-B-Filter Verbindungen aus den Gruppen der Cinnamate, Salicylate, p-Aminobenzoate, Benzophenone, Diphenylacrylate, Campher-Derivate, Triazine, Benzylidenmalonate, Benzotriazole, Benimidazole, Dibenzoylmethane, polymeren Filter und Silikonfilter. 20
- [0029] Besonders geeignete UV-A und UV-B-Filter Verbindungen sind p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, p-Methoxyzimtsäure-isoamylester, 4-Methylbenzylidencampher, 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Salicylsäure-2-ethylhexylester, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, 2,2'-(1,4-Phenyl)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure-mononatriumsalz und 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan. 25
- [0030] So gelingt mit Verbindungen der Formel I die Photostabilisierung z. B. der UV-B-Filter p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl- und isoamylester und auch des sehr lichtinstabilen UV-A-Absorbers 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan. Ebenso wird eine Kombination der UV-Filter p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexyl- bzw. -isoamylester mit 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan in kosmetischen Zubereitungen durch die Verbindungen I in nicht zu erwartender Weise stabilisiert. 30
- [0031] Lichtschutzzubereitungen mit verbesserter Photostabilität werden bevorzugt erreicht durch Einsatz von 0,1–10 Gew.-%, bevorzugt 1–10 Gew.-%, p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, p-Methoxyzimtsäureisoamylester oder 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan mit 0,1–10 Gew.-% einer Verbindung der Formel I.
- [0032] Kosmetische Formulierungen mit erhöhter Lichtstabilität lassen sich auch herstellen durch Dreierkombination von Dibenzoylmethanderivaten und p-Methoxyzimtsäureestern mit Verbindungen der Formel I durch Einsatz von z. B. 0,1–5 Gew.-% 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan, bevorzugt 1–3 Gew.-%, 0,1–10 Gew.-% p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, bevorzugt 1,0–7,5 Gew.-%, und mindestens 0,2 Gew.-% einer Verbindung der Formel I, bevorzugt 1,0–6,0 Gew.-%, bevorzugt im Verhältnis 1 Teil Dibenzoylmethanderivat, 2 Teile p-Methoxyzimtsäureester und 2 Teile der Verbindung I. 35
- [0033] Vorteilhaft ist weiterhin zu dieser Dreierkombination einen weiteren sehr photostabilen UV-Absorber, wie z. B. 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat, Methylbenzylidencampher, Phenylbenzimidazolsulfonsäure, 2,2'-(1,4-Phenyl)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure-mononatriumsalz, Ethylhexylsalicylat, Homosalicylat, Benzophenon-Derivate, wie Oxybenzon, oder Triazinverbindungen, wie Octyltriaxon, hinzuzusetzen. 40
- [0034] Weiterhin wird in kosmetischen Zubereitungen überraschenderweise durch die Verwendung von Verbindungen der Formel I in Kombination mit anderen UV-Filtern eine synergistische Erhöhung des Lichtschutzfaktors erreicht. So verfügen kosmetische Emulsionen, die sowohl eine Verbindung der Formel I und einen oder mehrere andere UV-Filter, wie z. B. 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan, Methylbenzylidencampher, Octocrylen, Salicylate, Benzophenone und Phenylbenzimidazol-sulfonsäure, sowie mikrofeine Pigmente, wie Zinkoxid und Titandioxid, enthalten, über einen deutlich höheren Lichtschutzfaktor als es die Addition der Lichtschutzfaktoren der Emulsionen mit den jeweiligen Einzelkomponenten erwarten lässt. 45
- [0035] Synergien der Verbindungen I mit anderen nicht UV-Licht absorbierenden Bestandteilen bezüglich eines verbesserten Schutzes gegenüber UV-Licht sind zu erwarten.
- [0036] Nach entsprechenden Berechnungen ist für die N-substituierten Benzazol-2-yl-phenylaminomethylen-Derivate eine leichte Bioabbaubarkeit zu erwarten. 55
- [0037] Die Verbindungen I können insbesondere in kosmetischen und pharmazeutischen Sonnenschutzmitteln, Produkten zur Haarpflege und Tagespflege mit UV-Schutz, aber auch als Alterungsschutzmittel für technische Produkte verwendet werden.
- [0038] Sie verfügen über eine gute Löslichkeit in kosmetischen Lösungsmitteln und in flüssigen öllöslichen UV-Absorbern. Die Verbindungen der Formel I lassen sich problemlos in kosmetische Zubereitungen einarbeiten. 60
- [0039] Sonnenschutzprodukte sollen wasserfest sein, damit ein ausreichender UV-Schutz für den Anwender, insbesondere Kinder, nach dem Schwimmen oder Baden gewährleistet ist. Die UV-Absorber I erfüllen diese Anforderungen aufgrund ihres hydrophoben Charakters in besonderem Maße und eignen sich daher insbesondere auch für die Formulierung wasserresistenter Sonnenschutzprodukte.
- [0040] Die Absorber I verhindern beim Einsatz in kosmetischen oder pharmazeutischen Zubereitungen den Durchtritt der UV-Strahlen durch den aufgetragenen Film der Zubereitung. 65
- [0041] Kosmetische und dermatologische Formulierungen im Sinne dieser Erfahrung enthalten einen oder mehrere übliche UV-A-, UV-B- und/oder Breitbandfilter als Einzelsubstanzen oder in beliebigen Gemischen untereinander, in der

DE 102 06 562 A 1

Lipidphase und/oder in der wässrigen Phase. Sie sind in jeglicher Hinsicht befriedigende Produkte, welche sich erstaunlicherweise durch eine hohe UV-A-Schutzleistung bzw. einen hohen Lichtschutzfaktor auszeichnen.

[0042] Dies ist im allgemeinen der Fall, wenn die Zubereitungen 0,5 bis 15, vorzugsweise 1 bis 10, insbesondere 2 bis 7 Gew.-% (bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung) an Verbindung I enthalten.

5 [0043] Die erfundungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen können entsprechend dem Stand der Technik zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Lichtschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen.

10 [0044] Diese zum Schutz von Haut und Haaren vor der UV-Strahlung dienenden kosmetischen und pharmazeutischen Zubereitungen können in den üblicherweise verwendeten Anwendungsformen vorliegen, d. h. als Öl-in-Wasser-, Wasser-in-Öl- oder gemischter Emulsion, als Milch, als Lotion oder Creme, Aerosol, Hydrodispersions- oder Ölgel (emulgatorfrei), Spray, Schaum, Lösung, Puder, Fettstift oder als jegliche andere übliche kosmetische oder pharmazeutische Zubereitung. Für den Schutz der Haare vor UV-Strahlen werden bevorzugt Zubereitungen als Shampoo, Spülung, Kur, Gel, Lotion, Spray oder Creme verwendet.

15 [0045] Entsprechend können die erfundungsgemäßen Zubereitungen, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch, Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw.. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfundungsgemäßen Zubereitungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden. Bevorzugt sind insbesondere solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Hautpflege- bzw. Schminkproduktes vorliegen.

20 [0046] Zur Anwendung werden die erfundungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht. Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Sonnenschutzmittels vorliegen.

[0047] Die erfundungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen verwendet werden. z. B. Emulgatoren, grenzflächenaktive 25 Verbindungen, Lanolin, Vaseline, Wasser, Fette, (z. B. Triglyceride von Fettsäuren, Polyethylenglykole, Fettalkohole, ethoxylierte Fettalkohole, Fettsäureester (z. B. Isopropylpalmitat, Isooctylstearat, Adipinsäurediisopropylester usw.), natürliche oder synthetische Öle oder Wachse, Pigmente, (z. B. Titandioxid, Zinkoxid, Perglanzpigmente, Farbpigmente), Verdickungsmittel (z. B. Hydroxyethylcellulose, Carboxymethylcellulose, Bentonit usw.), Schaumstabilisatoren, Filmbildner, Farbstoffe, Elektolyte, pH-Regulatoren, Konservierungsstoffe, Bakterizide, Feuchtigkeitsmittel, Vitamine und 30 biogene Wirkstoffe (z. B. Pflanzenextrakte und Eiweißhydrolysate), Siliconerivate, Alkohole und Polyole, (z. B. Ethylalkohol, Isopropanol, Glycerin), Parfumöle, Polymere wie z. B. Polyacrylate, Polyurethane, Polyglyceride, Polyvinyle, Alken- und Alkinpolymere, Polysaccharide, Polyvinylpyrrolidon, Substanzen zum Verhindern des Schäumens, Antioxidantien, Elektrolyte, organische Lösungsmittel, Komplexbildner, Repellentien, Glyceride und Radikalfänger wie z. B. HALS (= "Hindered Amine Light Stabilizers") oder Phenol-Derivate.

35 [0048] Die Lipidphase der Zubereitungen kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse;
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprysäure, ferner natürliche Öle wie z. B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z. B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkanosäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxane, Diethylpolysiloxane, Diphenylpolysiloxane sowie Mischformen daraus.

45 [0049] Die Ölphase der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung wird vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten 50 Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Isopropylstearat, Isopropyleoleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Isononylstearat, Isononylisononanoat, 2-Ethylhexylpalmitat, 2-Ethylhexyllaurat, 2-Hexyldecylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyoleat, Oleylerucat, Erucyoleat, Erucylerucat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, z. B. Jojobaöl.

55 [0050] Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Silkonöle, der Dialkylether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerester gesättigter und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 60 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z. B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen mehr.

[0051] Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Bienenwachs und seine Derivate, als alleinige Lipidkomponente der Ölphase einzusetzen.

65 [0052] Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Ocryldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylylether.

[0053] Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat

DE 102 06 562 A 1

und Isotridecylisononanoat.

[0054] Von den Kohlenwasserstoffen sind Paraffinöl, Squalan und Squalen vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden.

[0055] Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder den Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden. 5

[0056] Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfundungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

[0057] Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat. 10

[0058] Die wässrige Phase der erfundungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft: Alkohole, Diole oder Polyoole niedriger C-Zahl sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol, Ethylenglykolmonoethyl- oder -monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder -monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole niedriger C-Zahl, z. B. Ethanol, Isopropanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z. B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carboole. 15

[0059] Vorteilhafterweise enthalten die erfundungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich zu den verwendeten UV-A-, UV-B und/oder Breitbandfiltern, wenngleich nicht zwingend, anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO), Eisens (z. B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z. B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z. B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Diese Pigmente sind röntgenamorph oder nicht-röntgenamorph. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO_2 . 20

[0060] Röntgenamorphe Oxidpigmente sind Metalloxide oder Halbmetalloxide, welche bei Röntgenbeugungsexperimenten keine oder keine erkennbare Kristallstruktur erkennen lassen. Oftmals sind solche Pigmente durch Flammenreaktion erhältlich, beispielsweise dadurch, daß ein Metall- oder Halbmetallhalogenid mit Wasserstoff und Luft (oder reinem Sauerstoff) in einer Flamme umgesetzt wird. 30

[0061] In kosmetischen, dermatologischen oder pharmazeutischen Formulierungen werden röntgenamorphe Oxidpigmente als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel, Fließhilfsmittel zur Emulsions- und Dispersionsstabilisierung und als Trägersubstanz (beispielsweise zur Volumenerhöhung von feinteiligen Pulvern oder Pudern) eingesetzt.

[0062] Bekannte und in der kosmetischen oder dermatologischen Galenik oftmals verwendete röntgenamorphe Oxidpigmente sind die Siliciumoxide des Typs Aerosil® (CAS-Nr. 7631-85-9). Aerosil® erhältlich von der Gesellschaft DEGUSSA, zeichnen sich durch geringe Partikelgröße (z. B. zwischen 5 und 40 nm) aus, wobei die Partikel als kugelförmige Teilchen sehr einheitlicher Abmessung anzusehen sind. Makroskopisch sind Aerosil® als lockere, weiße Pulver erkennbar. Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind röntgenamorphe Silicium-dioxidpigmente besonders vorteilhaft, und unter diesen gerade solche des Aerosil®-Typs bevorzugt. 35

[0063] Vorteilhafte Aerosil®-Typen sind beispielsweise Aerosil® 0X50, Aerosil® 130, Aerosil® 150, Aerosil® 200, Aerosil® 300, Aerosil® 380, Aerosil® MQX 80, Aerosil® MOX 170, Aerosil® COK 84, Aerosil® R 202, Aerosil® R 805, Aerosil® R 812, Aerosil® R 972, Aerosil® R 974 und Aerosil® R976. 40

[0064] Erfundungsgemäß enthalten kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% röntgenamorphe Oxidpigmente.

[0065] Die nicht-röntgenamorphen anorganischen Pigmente liegen erfundungsgemäß vorteilhaft in hydrophober Form vor, d. h., daß sie oberflächlich wasscrabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, daß die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden. Beispielsweise in Analogie zu DE-A 33 14 742 hergestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil. 45

[0066] Vorteilhafte TiO_2 -Pigmente sind beispielsweise unter der Handelsbezeichnung T 805, vorteilhafte TiO_2/Fe_2O_3 -Mischoxide unter der Handelsbezeichnung T 817 von der Firma Degussa erhältlich. 50

[0067] Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1–30 Gew.-%, bevorzugt 0,1–10,0, insbesondere 0,5–6,0, Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

[0068] Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien in den erfundungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen ist im allgemeinen bevorzugt. Erfundungsgemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermatologische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet werden. 55

[0069] Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z. B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z. B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z. B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z. B. a-Carotin, b-Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z. B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Ithiole (z. B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, y-Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze), Phenolsäureamide phenolischer Benzylamine (z. B. Homovanillinsäure-, 3,4-Dihydroxyphenylsäure-, Ferulasäure-, Sinapinsäure-, Kaffeessäure-, Dihydroferulasäure-, Dihydrokaffeesäure-, Vanillomandelsäure- oder 3,4-Dihydroxymandelsäureamide des 3,4-Dihydroxybenzyl-, 2,3,4-Trihydroxy-benzyl- bzw. 3,4,5-Trihydroxybenzylamins) sowie Sulfoximinverbindungen (z. B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr ge-

DE 102 06 562 A 1

ringen verträglichen Dosierungen, ferner (Metall)-Chelatoren (z. B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxsäuren (z. B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, NTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z. B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z. B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z. B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosyrlutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaresäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z. B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z. B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z. B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfundungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

[0070] Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05–20 Gew.-%, insbesondere 1–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

[0071] Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist es vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0072] Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001–10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

[0073] Weiterhin können in den kosmetischen Zubereitungen auch Hautaufhellungsmittel eingesetzt werden. Bevorzugt können dabei als Hautaufhellungsmittel Benzaldoxime mit mindestens einer aromatischen Hydroxy- oder Alkoxygruppe, benzokondensierte oder heterocyclisch kondensierte 2-Hydrazino-1,3-thiazole, 2-Thio-1,3,4-heterodiazole, deren anionischen oder kationischen Salze sowie Gemische derselben, Kojisäure, Kojisäuredervate, Ascorbinsäure, Ascorbinsäuredervate, Hydrochinon, Hydrochinon-derivate, schwefelhaltigen Moleküle (z. B. Glutathion oder Cystein) oder andere synthetische oder natürliche Wirkstoffe zur Hautaufhellung zum Einsatz gelangen, wobei letztere auch in Form eines Extrakts aus Pflanzen (z. B. Tocopherole und Derivate, Arbutin [z. B. aus Bearberry-Extrakt], Aloesin [z. B. aus Aloe-Extrakt], Grapefruit-Extrakt und Reis-Extrakt) verwendet werden können.

[0074] Vorteilhafterweise enthalten die erfundungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen zusätzlich auch Komplexbildner (z. B. aus der Klasse der Amino-polycarbonsäuren, aromatischen Hydroxy- und Amino-Derivate, Enolate).

[0075] Außerdem können die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen auch Antiinflammatorische Mittel aufweisen, die aus den Verbindungsklassen der Salicyl-, Essig- und Propionsäure-Derivaten, den Pyrazolen, Fenamaten und Oxicamen stammen.

[0076] Ferner können die kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen Hilfsstoffe mit Kühl- und Erfrischungseffekt, wie z. B. Menthol und hiervon abgeleitete Derivate, enthalten.

[0077] Die jeweils einzusetzenden Mengen an kosmetischen oder dermatologischen Hilfs- und Trägerstoffen und Parfüm können in Abhängigkeit von der Art des jeweiligen Produktes vom Fachmann durch einfaches Ausprobieren leicht ermittelt werden.

[0078] Die Verbindungen I können einzeln oder in Mischung in den entsprechenden Zubereitungen eingesetzt werden; man kann sie auch in Kombination mit UV-Absorbern anderer Substanzklassen einsetzen. Die Liste der nachfolgend genannten UV-Absorber, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

p-Aminobenzoësäure und ihre Salze
p-Aminobenzoësäureethylester
p-Dimethylaminobenzoësäure-2-ethylhexylester
p-Aminobenzoësäureethylester
p-Aminobenzoësäureglycerinester
Salicylsäure-homomenthylester
Salicylsäure-2-ethylhexylester
Triethanolaminsalicylat
4-Isopropylbenzylsalicylat
Anthranilsäurementhylester
Diisopropylzimtsäureethylester
p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester
Diisopropylzimtsäuremethylester
p-Methoxyzimtsäureisoamylester
p-Methoxyzimtsäure-diethanolaminsalz
p-Methoxyzimtsäure-isopropylester
2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat
Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat
2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure und ihre Salze
3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat
Terephthalyliden-dibornansulfonsäure und ihre Salze (Mexoryl SX)
4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Avobenzone)
b-Imidazol-4(5)-acrylsäure (Urocaninsäure)
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze

DE 102 06 562 A 1

Dihydroxy-4-methoxybenzophenon		
2,4-Dihydroxybenzophenon		
Tetrahydroxybenzophenon		
2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon		
2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon		5
2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon		
3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und dessen Salze		
3-(4'-Methylbenzyliden)-d,1-campher		
4-Isopropylidenebenzoylmethan		
2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin		
Phenol,2-(2H-benzotriazol-2-yl)-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyl)-disiloxanyl)	propyl	
(Dromitizole Trisiloxane) Benzylidenmalonatpolysiloxan		
4,4'-[{(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester)		
2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(methoxyphenyl)-1,3,5-triazin		15
2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure-mononatriumsalz		
N-(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid-Polymer Polysiloxanmalonate.		
Glycerylethylhexanoatedimethoxycinnamat		
Dinatrium-2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5,5'-disulfonylbenzophenon		20
Dipropylenglycolsalicylat		
Natriumhydroxymethoxybenzophenonsulfonat		
[0079] Besonders geeignete UV-Absorber sind:		
p-Aminobenzoësäure und ihre Salze		
p-Aminobenzoësäureethylester		
p-Dimethylaminobenzoësäure-2-ethylhexylester		25
Salicilsäure-homomenthylester		
Salicilsäure-2-ethylhexylester		
p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester		
p-Methoxyzimtsäureisoamylester		
2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat		30
2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure und ihre Salze		
3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat		
Terephthalyliden-dibornansulfonsäure und ihre Salze (Mexoryl SX)		
4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Avobenzone)		35
b-Imidazol-4(5)-acrylsäure (Urocaninsäure)		
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon		
2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze		
3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und dessen Salze		
3-(4'-Methylbenzyliden)-d,1-campher		40
2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin		
Phenol,2-(2H-benzotriazol-2-yl)-methyl-6-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyl)-disiloxanyl)	propyl	
(Dromitizole Trisiloxane) Benzylidenmalonatpolysiloxan		
4,4'-[{(6-[4-((1,1-Dimethylethyl)aminocarbonyl)phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]bis(benzoesäure-2-ethylhexylester)		45
2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol 2,4-bis-{[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl}-6-(methoxyphenyl)-1,3,5-triazin		
2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure-mononatriumsalz		
N-(2 und 4)-[(2-oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid-Polymer		
[0080] Es kann auch von Vorteil sein, polymergebundene oder polymere UV-Absorber in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere solche, wie sie in WO-92/20690 beschrieben werden.		50
[0081] Weiterhin lassen sich die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I auch zum Schutz von technischen Produkten, wie Anstrichen, Lacken, Kunststoffen, Textilien, Polymeren, Verpackungsmaterialien und Kautschuken gegen die schädigenden Wirkungen der UV-Strahlung verwenden.		
[0082] Weiterhin lassen sich die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formel I auch mit UV-Absorbern, die üblicherweise für den technischen Produktschutz eingesetzt werden, kombinieren. Beispiele solcher UV-Absorber entsprechen vorwiegend Verbindungen aus der Reihe der Benzotriazole, Benzophenone und Malonsäureester.		55
[0083] Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung verdeutlichen, ohne sie einzuschränken. Alle Mengenangaben, Anteile und Prozentanteile sind, soweit nicht anders angegeben, auf das Gewicht und die Gesamtmenge bzw. auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen bezogen.		
[0084] Soweit nicht anders angegeben, erfolgte die Trennung oder Reinigung der Verbindungen per Kristallisation, Destillation oder Säulenchromatographie an Kieselgel 60 (Elution mit n-Hexan/Essigsäureethylester = (5-10):1).		60

DE 102 06 562 A 1

Beispiele

Beispiele 1–3

- 5 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2(([4-(1,3-Benzazol-2-yl)phenyl]amino)methylen)-propandisäurediethylester

[0085] 0,3 mol 2-(4-Aminophenyl)-benzazol und 162 g (0,75 mol) Diethylethoxymethylenmalonat werden 60 Minuten auf 110–130°C erhitzt. Nach Abkühlen auf ca. 60°C werden 100 g Ethanol hinzugefügt und bis auf 10°C abgekühlt.
10 Das anfallende Kristallisat wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert.

Beispiel	Verbindung	F_p (°C)
1		162
2		153
3		193

Beispiele 4–7

- 45 Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2-(([4-(1,3-Benzazol-2-yl)phenyl]amino)methylen)-propandisäurediisoamyl und -diisooctylestern

[0086] 0,05 mol 2-(([4-(1,3-Benzazol-2-yl)phenyl]amino)methylen)-propandisäurediethylester, 100 g Isoamyl- bzw. Isooctylalkohol und 0,3 g Tetraethylorthotitanat werden 8 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Reaktionsende wird der überschüssige Isoamyl- bzw. Isooctylalkohol unter verminderter Druck abdestilliert. Der anfallende Rückstand kann ohne weitere Reinigungsoperationen für die Alkylierungsreaktionen eingesetzt werden.

55

60

65

Beispiel	Verbindung	F_p (°C)
4		128
5		wachsartig
6		Öl
7		127

Beispiele 8–15 (Erfindung)

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung von 2-({Alkyl[4-(1,3-benzazol-2-yl)phenyl]amino}methylen)propandisäuredialkylestern

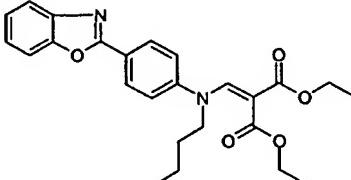
[0087] 0,15 mol 2-({[4-(1,3-Benzazol-2-yl)phenyl]amino}methylene)-propandisäuredialkylester werden in 120 ml Dimethylformamid gelöst und 6,6 g (0,165 mol) Natriumhydrid (60%-ig) hinzugefügt. Anschließend dosiert man 0,165 mol Alkylhalogenid innerhalb von 60 Minuten bei 40°C.

[0088] Zur Vervollständigung der Reaktion wird 5 Stunden bei 90°C gerührt. Danach fügt man 600 ml Methyltert.butylether und 1000 ml Wasser zur Reaktionsmischung, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 200 ml Methyltert.butylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer eingeengt, wonach man die 2-({Alkyl[4-(1,3-benzazol-2-yl)phenyl]amino}methylen)-propandisäuredialkylester erhält, die durch Destillation, Kristallisation oder Säulenchromatographie gereinigt werden können.

DE 102 06 562 A 1

Tabelle 1

$E^{1/1}$ ist das Symbol für die Extinktion bei 1 cm Schichtdicke und 1%-iger Lösung

Beispiel	Verbindung	F _p °C	λ _{max}	E ^{1/1}
8		121,6	344	866

20

25

30

35

40

45

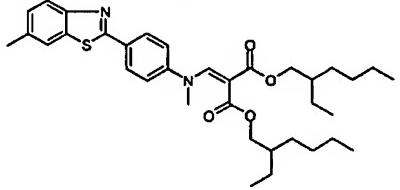
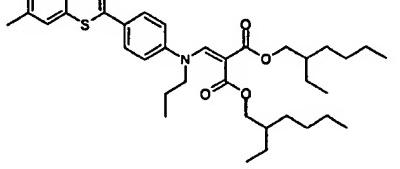
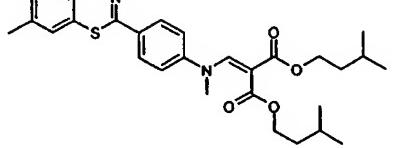
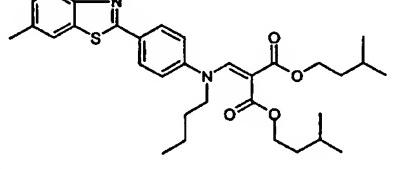
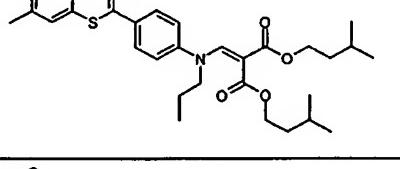
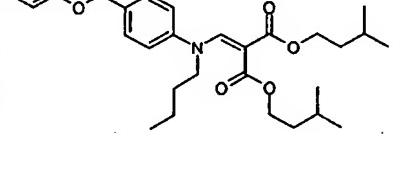
50

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel	Verbindung	F _p °C	λ _{max}	E ^{1/1}
9		Öl	348	707
10		Öl	346	531
11		102,7	347	883
12		75,6	347	622
13		93	346	624
14		72,6	342	654

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Beispiel	Verbindung	F _p °C	λ _{max}	E ^{1/1}
15		89,6	347	690

15

Beispiel 16

Sonnenschutz Soft Creme (O/W), wasserfest

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Crodafos MCA	Cetyl Phosphate	1.50
	Cutina MD	Glyceryl Stearate	2.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetate	0.50
	Lanette 16	Cetyl Alcohol	1.00
	Tegosoft TN	C 12-15 Alkyl Benzoate	24.00
	Prisorine 3505	Isostearic Acid	1.00
	UV-Absorber 9 aus Tab.1		3.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	59.60
	EDETA B fl.	Tetrasodium EDTA	0.20
	Glycerin, 99%	Glycerin	3.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Carbopol ETD 2050	Carbomer	0.20

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
C	Natronlauge, 10 % aq.	Sodium Hydroxide	2.70
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

65

DE 102 06 562 A 1

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Rohstoffe ohne Carbopol einwiegen. Carbopol mit Ultra Turrax eindispersieren. Auf ca. 85°C erhitzen. B zu A geben. 5

Teil C: Sofort zu A/B geben und anschließend heiß homogenisieren (Ultra Turrax). Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil D: Zugeben und verrühren.

Beispiel 17

Sonnenschutzlotions (O/W)

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Crodafos MCA	Cetyl Phosphate	1.50
	Cutina MD	Glyceryl Stearate	2.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetate	0.50
	Lanette 16	Cetyl Alcohol	1.00
	Tegosoft TN	C 12-15 Alkyl Benzoate	10.60
	Prisorine 3505	Isostearic Acid	1.00
	UV-Absorber 12 aus Tab.1		2.00
	Neo Heliopan® AV	Ethyl Hexyl Methoxycinnamate	5.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	55.07
	EDETA B fl.	Tetrasodium EDTA	0.20
	Glycerin, 99%	Glycerin	3.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Carbopol ETD 2050	Carbomer	0.20
C	Natronlauge, 10 % aq.	Sodium Hydroxide	3.30
	Neo Heliopan® Hydro, 15% ige Lösung neutralisiert mit NaOH	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	13.33
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Rohstoffe ohne Carbopol einwiegen. Carbopol mit Ultra Turrax eindispersieren. Auf ca. 85°C erhitzen. B zu A geben. 60

Teil C: Sofort zu A/B geben und anschließend heiß homogenisieren (Ultra Turrax). Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil D: Zugeben und verrühren. 65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 18

Sonnenschutzmilch (O/W)

5	Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
10	A	Tegin M	Glyceryl Stearate	2.50
15		Tagat S	PEG-30 Glyceryl Stearate	1.95
20		Lanette O	Cetearyl Alcohol	2.20
25		Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
30		Miglyol 8810	Butylene Glycol Dicaprylate / Caprate	12.00
35		Tegsoft TN	C12 - C15 Alkylbenzoate	8.00
40		Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.15
45		UV-Absorber 12 aus Tab.1		5.00
	B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	43.90
		EDETA BD	Disodium EDETA	0.10
		1,2-Propylenglykol	Propylene Glycol	2.00
		Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.30
	C	Wasser, dest.	Water (Aqua)	19.00
		Carbopol 2050	Carbomer	0.40
		NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.70
	D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

- 50 Teil A: Auf 80–85°C erhitzen.
 Teil B: Auf 80–85°C erhitzen, unter Rühren Teil B zu Teil A geben.
 Teil C: Carbopol in das Wasser eindispersieren und unter Rühren mit NaOH neutralisieren.
 Teil C bei ca. 60°C unter Rühren zugeben. Auf RT abkühlen lassen.
 55 Teil D: Zugeben und verrühren.

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 19

Sonnenschutzlotions (O/W)

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)	
A	Tegin M	Glyceryl Stearate	2.50	5
	Tagat S	PEG-30 Glyceryl Stearate	1.95	10
	Lanette O	Cetearyl Alcohol	2.20	
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50	
	Miglyol 8810	Butylene Glycol Dicaprylate / Caprate	12.00	15
	Tegosoft TN	C12 - C15 Alkylbenzoate	8.00	
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.20	20
	UV-Absorber 15 aus Tab.1		2.00	
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	5.00	25
	Neo Heliopan® 357	Butyl Methoxydibenzoylmethane	1.00	
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	39.35	30
	EDETA BD	Disodium EDETA	0.10	
	1,2-Propylenglykol	Propylene Glycol	2.00	
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.30	35
	Vitamin C	Ascorbic Acid	0.10	40
C	Wasser, dest.	Water (Aqua)	20.00	
	Carbopol 2050	Carbomer	0.40	45
	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.70	
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30	50

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf 80–85°C erhitzen. 55

Teil B: Auf 80–85°C erhitzen, unter Rühren Teil B zu Teil A geben.

Teil C: Carbopol in das Wasser eindispersieren und unter Rühren mit NaOH neutralisieren.

Teil C bei ca. 60°C unter Rühren zugeben. Auf RT abkühlen lassen.

Teil D: Zugeben und verrühren. 60

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 20

Sonnenschutzlotions (O/W)

5	Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Eumulgin VL 75	Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (and) Glycerin	3.00	
10	Tegosoft TN	C12-25 Alkyl Benzoate	20.00	
15	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50	
UV-Absorber 14 aus Tab.1			3.00	
Parfümöl	Parfum (Fragrance)		0.20	
Neo Heliopan® 303	Octocrylene		5.00	
Carbopol 2984	Carbomer		0.35	
Pemulen TR-1	Acrylates/C10-30 Alkylacrylate Cross-polymer		0.15	
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	60.50	
EDETA BD	Disodium EDTA		0.10	
Glycerin, 99%	Glycerin		5.00	
Phenoxyethanol	Phenoxyethanol		0.70	
Solbrol M	Methylparaben		0.20	
Solbrol P	Propylparaben		0.10	
C	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.20	

Herstellungsverfahren

- 45 Teil A: UV-Absorber gemäß Formel 1 in den Ölen bzw flüssigen UV-Filters lösen (Erwärmen bis ca. 70°C). Abkühlen lassen auf ca. 30°C, restliche Bestandteile außer Carbopol und Pemulen zufügen und bei Raumtemperatur mischen (ca. 5 Minuten rühren). Carbopol und Pemulen einrühren.
 Teil B: Solbrole unter Erwärmen in Phenoxyethanol lösen. Mit Wasser und Glycerin mischen, unter Rühren zu Teil A geben. Ca. 60 Minuten rühren.
 50 Teil C: Zu A/B geben, mit dem Ultra Turrax homogenisieren.

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 21

Sonnenschutzcreme (W/O), wasserfest

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	<u>Dehymuls PGPH</u>	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	5.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Permulgin 3220	Ozokerite	0.50
	Zinkstearat	Zinc Stearate	0.50
	Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate	25.00
	UV-Absorber 12 aus Tab.1		5.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	57.90
	EDETA BD	Disodium EDTA	0.10
	Glycerin, 99%	Glycerin	4.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Magnesiumsulfat	Magnesium Sulfate	0.50

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Auf ca. 85°C erhitzen (ohne Zinkoxid; Zinkoxid mit dem Ultra Turrax eindispersieren). B zu A geben. Unter Rühren abkühlen lassen, anschließend homogenisieren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 22

Sonnenschutz Softcreme (W/O)

5	Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
	A	<u>Dehymuls PGPH</u>	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	5.00
10		Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
		Permulgin 3220	Ozokerite	0.50
15		Zinkstearat	Zinc Stearate	0.50
		Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate	10.00
		UV-Absorber 9 aus Tab.1		2.00
20		Neo Heliopan® 303	Octocrylene	5.00
		Neo Heliopan® MBC	4-Methylbenzylidene Camphor	3.00
		Zinkoxid neutral H&R	Zinc Oxide	5.00
25				
	B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	62.90
		EDETA BD	Disodium EDTA	0.10
30		Glycerin, 99%	Glycerin	4.00
		Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
35		Solbrol M	Methylparaben	0.20
		Solbrol P	Propylparaben	0.10
		Magnesiumsulfat	Magnesium Sulfate	0.50
40				
	C	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.20

45

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Auf ca. 85°C erhitzen (ohne Zinkoxid; Zinkoxid mit dem Ultra Turrax eindispersieren). B zu A geben. Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil C: Zugeben und anschließend homogenisieren

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 23

Sonnenschutzmilch (W/O)

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Dehymuls PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	3.00
	Bienenwachs 8100	Beeswax	1.00
	Monomuls 90-0-18	Glyceryl Oleate	1.00
	Zinkstearate	Zinc stearate	1.00
	Cetiol SN	Cetearyl Isononanoate	5.00
	Cetiol OE	Dicaprylyl Ether	5.00
	Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate	4.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Neo Heliopan® OS	Ethylhexyl Salicylate	5.00
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	7.50
	UV-Absorber 14 aus Tab.1		1.50
B			
	Wasser, dest.	Water (Aqua)	44.10
	Trilon BD	Disodium EDTA	0.10
	Glycerin, 99%	Glycerin	5.00
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
C	Neo Heliopan® AP 10%ige Lösung neutralisiert mit NaOH	Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	15.00
C	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30
	Bisabolol	Bisabolol	0.10

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Auf ca. 85°C erhitzen. B zu A geben. Unter Röhren abkühlen lassen.

Teil C: Zugeben und anschließend homogenisieren.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 24

Tagespflegecreme mit UV-Schutz

	Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
5	<u>A</u>	Emulgade PL 68/50	Cetearyl Glycoside (and) Cetearyl Alcohol	4.50
10		Cetiol PGL	Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	8.00
15		Myritol 331	Cocoglycerides	8.00
		Copherol 1250	Tocopheryl Acetat	0.50
		Neo Heliopan® E1000	Isoamyl-p- Methoxycinnamate	2.00
20		UV-Absorber 10 aus Tab.1		2.00
25	B	Wasser, dest	Water (Aqua)	45.40
		Glycerin	Glycerin	3.00
		Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butyraparaben (and) Ethyparaben (and) Propylparaben	0.50
30				
	C	Wasser, dest	Water (Aqua)	25.00
35		Carbopol ETD 2050	Carbomer	0.20
		NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	0.60
40	D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

- 45 Teil A: Auf 80°C erhitzen.
 Teil B: Auf 80°C erhitzen. Unter Rühren zu Teil A geben.
 Teil C: Carbopol in Wasser dispergieren und mit Natronlauge neutralisieren. Bei ca. 55°C zu Teil A/B geben.
 Teil D: Bei RT zugeben und homogenisieren.

50

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 25

Sonnenschutzspray

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)	
A	Wasser, dem.	Water (Aqua)	69.50	5
	Glycerin, 99%	Glycerin	4.00	10
	1,3 Butylenglykol	Butylene Glycol	5.00	15
	D-Panthenol	Panthenol	0.50	
	Lara Care A-200	Galactoarabinan	0.25	
B	Baysiloneöl M 10	Dimethicone	1.00	20
	Edeta BD	Disodium EDTA	0.10	
	Copherol 1250	Tocopheryl Acetate	0.50	25
	Cetiol OE	Dicaprylyl Ether	3.00	
	Neo Heliopan® HMS	Homosalate	5.00	
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	6.00	
	Neo Heliopan® 357	Butyl Methoxydibenzoylmethane	1.00	30
	UV-Absorber 9 aus Tab.1		2.00	
	alpha Bisabolol nat. H&R	Bisabolol	0.10	
	Pemulen TR-2	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0.25	35
C	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70	40
	Solbrol M	Methylparaben	0.20	
	Solbrol P	Propylparaben	0.10	45
D	NaOH, 10 %ig	Sodium Hydroxide	0.60	
E	Parfümöl	Fragrance (Parfum)	0.20	

Herstellungsverfahren

Teil A: Lara Care A-200 unter Rühren in den anderen Bestandteilen von Teil A lösen.

Teil B: Alle Rohstoffe (ohne Pemulen) einwiegen und die kristallinen Sub unter Erwärmen lösen. Pemulen eindispersieren. Teil B zu Teil A geben und 1 Minute homogenisieren.

Teil C + D zugeben und nochmals 1–2 Minuten mit dem Ultra Turrax homogenisieren.

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 26

Sonnenschutz Hydrodispersionsgel (Balm)

5	Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
10	A	Wasser, dest.	Water (Aqua)	74.90
15		Carbopol 1342	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolomer	1.00
20		Triethanolamine	Triethanolamine	1.20
25	B	Neo Heliopan® Hydro 30% ige Lösung neutralisiert mit TEA	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	10.00
30	C	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
35		UV-Absorber 15 aus Tab.1		2.00
		Isopropylmyristat	Isopropyl Myristate	4.00
		Baysilone ÖL PK 20	Phenyl Trimethicone	3.00
		Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butyparaben (and) Ethyparaben (and) Propylparaben	0.50
		Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30
		Bisabolol nat H&R	Bisabolol	0.10

Herstellungsverfahren

40 Teil A: Carbopol in Wasser dispergieren und mit Natronlauge neutralisieren.
 Teil B: Unter Röhren zu Teil A geben.
 Teil C: Kristalline Bestandteile unter Erwärmen (max. 40°C) in den anderen Rohstoffen von Teil C lösen und zu Teil A/B geben. Gut verrühren und anschließend homogenisieren. (Homozenta).

45

50

55

60

65

DE 102 06 562 A 1

Beispiel 27

Hair Conditioner mit UV-Filtern

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)	
A	Emulgade 1000 NI	Cetearyl Alcohol (and) Ceteareth-20	2.00	5
	Lanette 16	Cetyl Alcohol	1.00	10
	Neo Heliopan® AV	2 -Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00	15
	UV-Absorber 12 aus Tab.1		1.00	
B				
	Wasser, dest	Water (Aqua)	91.70	20
	Edeta BD	Disodium EDTA	0.10	25
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butyraparaben (and) Ethyparaben (and) Propylparaben	0.40	
	Dehyquart A-CA	Cetrimonium Chloride	0.20	
	NaOH, 1%ig	Sodium Hydroxide	0.30	
C				30
	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30	

Herstellungsverfahren

35

Teil A: Auf 80°C erhitzen.

Teil B: Auf 80°C erhitzen. Unter Röhren zu Teil A geben.

Teil C: Bei 40°C zugeben und auf RT abkühlen.

Bestimmung der Photostabilität

40

[0089] Von einer 5%-igen Lösung des zu prüfenden UV-Filters bzw. einer Kombination mit anderen marktüblichen UV-Absorbern wie OMC (Octylmethoxycinnamat) und/oder BMDM (tert.-Butyl-methoxy-dibenzoylmethan) werden 20 µl gleichmäßig auf 10 cm² eines Glasplättchens mit aufgerauter Oberfläche gegeben. Nach einer Aufbewahrungszeit von 30 Minuten im Dunkeln wird die Probe in einem Suntest-Gerät mit einem Solarstandardfilter und Globalsensor 140 Minuten mit einer Bestrahlungsstärke von 765 W/m² bestrahlt. Während der Bestrahlung befinden sich die Glasplättchen auf dem gekühlten Boden des Suntestgerätes. Insgesamt werden 4 Glasplättchen gleichzeitig bestrahlt. Nach dem Bestrahlungsende werden die Proben mit Ethanol von den Glasplättchen in einen 25 ml Messkolben gespült. In den so erhaltenen Proben wird der Gehalt an Lichtschutzmittel mittels Photometer oder HPLC bestimmt. Parallel werden Blindproben wie oben angegeben auf die Glasplättchen aufgetragen und anschließend wie die bestrahlten Proben abgespült und vermessen.

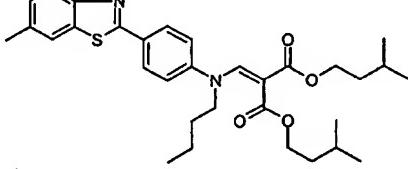
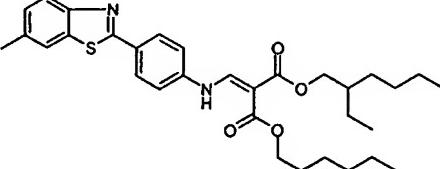
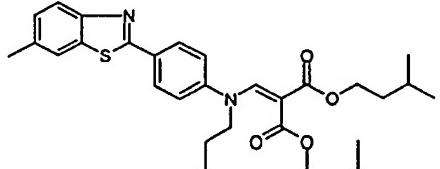
45

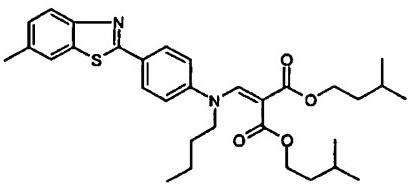
50

60

65

Tabelle 2

	Verbindung (Konzentration des UV-Filters)	Abnahme des UV-Filters
5		
10		2%
15	erfindungsgemäßes Beispiel 12 (3%)	
20	Vergleich	
25		
30	Beispiel 5 (3%)	35%
35	Mischung aus	
40		
45	(3%)	0%
50	OMC (3%)	4%
55	Vergleich OMC (5%)	20%

Verbindung (Konzentration des UV-Filters)	Abnahme des UV-Filters
Mischung aus  (2%)	2%
BMDM (1,5%)	0%
Vergleich BMDM (1,5%)	45%
Beispiel 12 (3%)	7%
OMC (5%)	16%
BMDM (2%)	19%
Vergleich OMC (5%)	35%
BMDM (2%)	58%

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel I

5

10

15

20

25

30

35

40

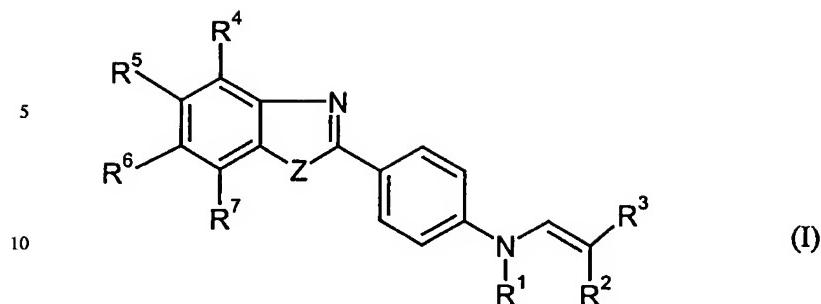
45

50

55

60

65



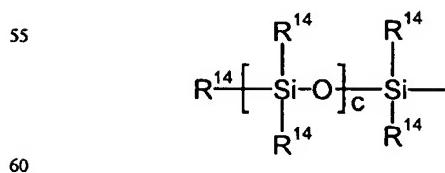
wobei
 15 R¹ C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₁₅-Cycloalkyl, C₆-C₁₂-Aryl, C₆-C₁₂-Ar-C₁-C₆-alkyl, C₅-C₁₂-Hetaryl, wobei die genannten Substituenten mit C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₁₆-Alkoxy, C₆-C₁₂-Aryloxy, Amino, Hydroxy, COOR⁸, CONR⁹R¹⁰ oder einer Gruppe W substituiert oder durch Ether-Sauerstoff unterbrochen sein können,
 R² COOR⁸, CONR⁹R¹⁰, CN, COR⁸,
 R³ COOR¹¹, CONR¹²R¹³, CN, COR¹¹,
 20 R⁴ bis R⁷ unabhängig voneinander Wasserstoff, Amino, Nitro oder die unter R¹ angegebene Bedeutung,
 R⁸ bis R¹³ unabhängig voneinander Wasserstoff oder die unter R¹ angegebene Bedeutung,
 und wobei
 R⁸ nicht nochmals für die Gruppe COOR⁸ stehen kann,
 W Silane, Oligosilane oder Polysiloxane,
 25 Z NR¹⁵, O oder S und
 R¹⁵ H oder die unter R¹ angegebene Bedeutung hat,
 ist.
 2. Verbindungen nach Anspruch 1, in denen
 R¹ gegebenenfalls substituiertes Alkyl,
 30 R² COOR⁸, CN, COR⁸,
 R³ COOR¹¹, CN, COR¹¹,
 R⁸, R¹¹ unabhängig voneinander einen offenkettigen oder verzweigten aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder gegebenenfalls substituierten aromatischen Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen
 Z NR¹⁵, O oder S und
 35 R¹⁵ H oder die unter R¹ angegebene Bedeutung
 ist.
 3. Verbindungen nach Anspruch 1, in denen
 R¹ ein gegebenenfalls substituierter, offenkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit bis zu 18 C-Atomen,
 R² COOR⁸, CN,
 40 R³ COOR¹¹, CN,
 R⁸, R¹¹ unabhängig voneinander ein offenkettiger oder verzweigter aliphatischer Rest mit bis zu 18 C-Atomen und
 Z O oder S
 ist.

4. Verbindungen nach Anspruch 1, in denen W einer der Formeln WI-WIII

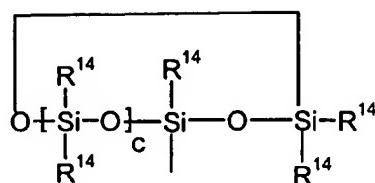
45 SiR¹⁴_a(OSiR¹⁴₃)_b WI

mit
 50 a 0, 1, 2 oder 3
 b 3, 2, 1 oder 0
 a + b 3

WII



WIII



5

10

wobei

c 1-10 und

R^{14} ein offenkettiger oder verzweigter aliphatischer, araliphatischer, cycloaliphatischer oder gegebenenfalls substituierter aromatischer Rest mit jeweils bis zu 18 C-Atomen bedeuten,
entspricht.

5. Lichtschutzzubereitungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens eine Verbindung nach Anspruch 1 enthalten.

6. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um kosmetische, dermatologische oder pharmazeutische Zubereitungen handelt.

7. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen weiteren UV-Absorber enthalten.

8. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie Verbindungen aus den Gruppen der Cinnamate, Salicylate, p-Aminobenzoate, Benzophenone, Diphenylacrylate, Campher-Derivate, Triazine, Benzylidenmalonate, Benzotriazole, Benzimidazole, Dibenzoylmethane, polymeren Filter und Silikonfilter enthalten.

9. Lichtschutzzubereitungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich anorganische Pigmente auf Basis von Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen enthalten.

10. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1 als UV-Absorber.

11. Verwendung von Verbindungen nach Anspruch 1 zur Photostabilisierung von UV-Absorbern mit geringerer UV-Stabilität.

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -